

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 09 d, 5/04

patent family - US 3893952
- US 4388068

52

Deutsche Kl.: 22 g, 5/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 360 019

Aktenzeichen: P 23 60 019.3

Anmeldetag: 1. Dezember 1973

Offenlegungstag: 12. Juni 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

11. Dezember 1972

28. März 1973

33

Land:

Österreich

31

Aktenzeichen:

A10493-72

A2741-73

54

Bezeichnung:

Thixotrope Überzugsmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung (I)

61

Zusatz zu:

62

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

August Merckens Nachf. KG, 5180 Eschweiler

Vertreter gem. § 16 PatG:

72

Als Erfinder benannt.

Brandt, Dieter, 5180 Eschweiler

BEST AVAILABLE COPY

6100932 JMI

PATENTANWÄLTE

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEX VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH DIPL.-ING. SELTING

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

2360019

Köln, den 29. November 1973
Fu/ab

August Merckens Nachf. Kommanditgesellschaft,
5180 Eschweiler.

Thixotrope Überzugsmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung

(I)

Thixotrope Anstrichmittel, insbesondere stark thixotrope Überzugsmittel auf der Grundlage von Lacken, Anstrichfarben oder sonstigen Überzügen können in vorteilhafter Weise überall dort verwendet werden, wo der Auftrag dickschichtiger Lacksysteme erwünscht wird. Auch für die Erhaltung eines guten Vermischungszustandes im fertigen Anstrichmittel kann die Mitverwendung von Thixotropierungsmitteln von entscheidender Bedeutung sein. Der Stand der Technik kennt eine ganze Reihe von Vorschlägen zur Thixotropierung von bindemittel-enthaltenden Anstrichsystemen. So ist beispielsweise bekannt, Anstrichmittel auf der Basis von trocknenden oder nicht trocknenden fetten Ölen mit Diisocyanaten umzusetzen und auf hohe Temperaturen zu erhitzen. Ein weiterer Vorschlag sieht zunächst eine Umesterung von Triglyceriden trocknender oder nicht trocknender Öle mit Polyalkoholen und eine anschließende Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Diisocyanaten in Gegenwart von Katalysatoren vor, wobei äquivalente oder annähernd äqui-

409824/1012

valente Mengen an Diisocyanaten zu Polyalkoholen eingesetzt werden sollen und diese Verbindungen einen symmetrischen Molekulaufbau besitzen. Andere Vorschläge sehen die Umsetzung von beispielsweise Pflanzenölen mit organischen Aminoverbindungen, beispielsweise aliphatischen diprimären Aminen unter Bildung eines thixotropen Stoffes vor. So ist vorgeschlagen worden, esterartige Lackgrundstoffe mit bestimmten Polyamidharzen zu versetzen, gegebenenfalls in einem Mehrstufenverfahren zu verkochen bis thixotrope Eigenschaften eingetreten sind.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 805 693 ist es bekannt, Überzugsmittel auf der Grundlage einer Mischung aus einem Lösungsmittelhaltigen Lack oder einer Anstrichfarbe mit üblichen Bindemitteln dadurch zu thixotropieren, daß das Überzugsmittel mit 0,05 bis 10 Gew.-% eines Harnstoffadduktes als Thixotropierungsmittel versetzt wird, das durch Umsetzung eines aliphatischen Monoamins mit 6 bis 22 C-Atomen mit einem aromatischen oder aliphatischen Mono- oder Polyisocyanat in einem organischen Lösungsmittel hergestellt worden ist, wobei das Molverhältnis von Amin zu Isocyanat zwischen dem stöchiometrischen Verhältnis und einem 40%igen Aminüberschuß liegt. Insbesondere wird hier vorgeschlagen, durch Umsetzung der Isocyanatverbindungen mit den bestimmten Monoaminen in einem Lacklösungsmittel zunächst getrennt ein Gel herzustellen, das dann in das bindemittelhaltige Anstrichmittel eingearbeitet wird. Vorgesehen ist allerdings auch die in situ-Herstellung des bestimmten Harnstoffadduktes in Gegenwart des Bindemittels.

Die an ein Thixotropierungsmittel bzw. ein thixotropes Anstrichsystem von der Praxis gestellten Anforderungen sind vielgestaltig und in dieser Vielgestaltigkeit schwer gleichzeitig zu erfüllen. Bei der Thixotropierung von Anstrichmitteln handelt es sich ja nicht nur darum, ein streichfähiges System einzudicken, es wird vielmehr

eine Vielzahl von speziellen Eigenschaften gefordert. So soll das thixotropierte System trotz seines Gelcharakters leicht verrührbar bzw. verstreichbar sein, auf der anderen Seite soll die Rückbildung des gelartigen Charakters nach Beendigung der Einwirkung mechanischer Beanspruchungen möglichst augenblicklich erfolgen. Im frischen dickschichtigen Anstrich wird ein gewisses Ausmaß des Verlaufs der frisch aufgetragenen Anstrichmittelschicht gewünscht, um Ungleichmäßigkeiten des Auftrages durch Verfließen auszugleichen. Auf der anderen Seite ist das "Ablaufen" frischer dickschichtiger thixotroper Überzüge gefürchtet, das sich in einem Absacken der noch frischen nicht verfestigten Anstrichmittelschicht, insbesondere an senkrecht stehenden Wänden, bemerkbar macht. Besondere Probleme treten auf, wenn Anstrichmittel schwere Pigmente, beispielsweise Eisenglimmer enthalten, wie es insbesondere auf dem Gebiet der Korrosionsschutzfarben vorkommt. Gerade hier werden aber von der Praxis in zunehmendem Maße wirksame thixotrope Anstrichmittelsysteme gefordert, um die äußerst lohnintensiven Arbeiten beim Schutz von Stahlgroßbauten vereinfachen und abkürzen zu können.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Thixotropierungsmittel bzw. thixotrope Bindemittel und damit thixotrope Anstrichmittel zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine größere Variationsbreite der Eigenschaftskombination auszeichnen als sie mit bisher bekannten bestimmten Thixotropierungsmitteln möglich gewesen ist.

Der allgemeine Lösungsvorschlag der Erfindung geht von der Anweisung aus, primäre und/oder sekundäre Polyamine - d.h. Aminverbindungen, die wenigstens 2 der genannten Aminogruppen aufweisen - mit Diisocyanaten umzusetzen, wobei

ORIGINAL INSPECTED

409824/1012

die Isocyanat-reaktiven Aminogruppen die zur Umsetzung bereitstehenden Isocyanatgruppen stöchiometrisch nicht wesentlich übertreffen. Vorzugsweise werden die Diisocyanatverbindungen wenigstens in solchen Mengen eingesetzt, daß die insgesamt vorliegenden Isocyanatgruppen und die mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen primären bzw. sekundären Aminogruppen stöchiometrisch etwa äquivalent sind. Besonders bevorzugt werden die Diisocyanate erfindungsgemäß jedoch im Überschuß eingesetzt. Hier ist es dann insbesondere bevorzugt, durch Mitverwendung bestimmter monofunktioneller Verbindungen den Überschuß der noch freien Isocyanatgruppen mit diesen monofunktionellen Komponenten abzufangen. Durch Variation des Verhältnisses von Polyamin zu den monofunktionellen Verbindungen und der insgesamt eingesetzten Menge der Diisocyanatverbindung gelingt es dann erfindungsgemäß, in vorbestimmbare Weise wünschenswerte Eigenschaften des thixotropen Anstrichmittels in größerer Breite zu verwirklichen als es mit bis heute bekannten Thixotropierungsmitteln möglich ist. Wesentlich ist im Rahmen der Erfindung weiterhin, daß das Harnstoffaddukt in Gegenwart wenigstens eines Teiles des Bindemittels hergestellt wird.

Gegenstand der Erfindung sind damit in einer ersten Ausführungsform thixotrope Überzugsmittel, insbesondere Bindemittel bzw. Anstrichmittel auf Basis eines Gemisches üblicher Bindemittel enthaltender Systeme, gegebenenfalls in Abmischung mit flüssigen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln und einem Harnstoffgruppen aufweisenden Thixotropierungsmittel, wobei die Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß das Thixotropierungsmittel wenigstens anteilweise ein Harnstoffaddukt ist, das durch Umsetzung von (a) Diisocyanatverbindungen mit (b) primären und/oder sekundären Polyaminen und gegebenenfalls (c) monofunktionellen Alkoholen, Oximen und/oder Aminen und/oder Alkanolaminen in Gegenwart wenigstens eines Teiles des Bindemittels unter Verwendung solcher Mengen der Diisocyanatverbindung hergestellt worden ist, daß die primären und/

oder sekundären Aminogruppen gegenüber den Isocyanatgruppen stöchiometrisch nicht wesentlich überwiegen.

Die thixotropen Überzugsmittel der Erfindung können fertige Anstrichmittel im Sinne von Lacken, Anstrichfarben, Anstrichlacken oder synthetischen Überzügen sein, die Erfindung umfaßt insbesondere jedoch auch thixotrophierte Bindemittel bzw. Bindemittel-Lösungsmittel-Systeme. Solche thixotropen Bindemittel können vom Hersteller des fertigen Anstrichmittels dann unmittelbar zur Herstellung gebrauchsfertiger thixotroper Anstrichmittel eingesetzt werden.

Das als Thixotropierungsmittel eingesetzte Polyharnstoffaddukt liegt erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das thixotrophierte System vor.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung das Verfahren zur Herstellung solcher thixotropen Überzugsmittel, insbesondere Bindemittel bzw. Anstrichmittel, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein flüssiges Bindemittel, bzw. eine Bindemittel, enthaltende flüssige Abmischung mit den primären und/oder sekundären Polyaminen und gegebenenfalls den monofunktionalen Komponenten bzw. den Alkanolaminen innig vermischt und diese Mischung dann mit den Diisocyanaten umsetzt.

Besonders bevorzugte Einzelheiten dieses Verfahrens werden noch geschildert.

Unter Bildung eines Polyharnstoffsystems tritt oft nahezu augenblicklich oder nach einer gewissen Standzeit, beispielsweise nach etwa 24 Stunden ein mehr oder weniger stark ausgebildeter Thixotropie-Effekt auf, dessen Ausmaß im jeweiligen Fall durch einfache Handversuche vorbestimmt werden kann. Durch Anpassung der gewählten Mengen der Komponenten der für die Ausbildung des Thixo-

tropterungsmittels sowie gegebenenfalls durch Auswahl bzw. Mitverwendung besonders stark ansprechender Bindemittelsysteme kann eine weite Variation von kombinierten Eigenschaftsmerkmalen vorbestimmt und eingestellt werden.

Zur Ausbildung des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels wird das Polyamin vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 120 Äquivalent-% reaktiver primärer und/oder sekundärer Aminogruppen - bezogen auf Isocyanatgruppen - eingesetzt. Insbesondere in allen Fällen, in denen die Anwesenheit freier Aminogruppen im fertigen Anstrichmittel unerwünscht ist, werden Isocyanatgruppen und reaktive Aminogruppen höchstens im äquivalenten Verhältnis zusammengebracht. Die Verwendung eines Überschusses von Isocyanatgruppen über reaktive Aminogruppen hinaus ist erfindungsgemäß in der Regel besonders bevorzugt. So sind erfindungsgemäß Polyaminmengen im Bereich von 5 bis 100 Äquivalent-% und insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 70 Äquivalent-% primärer und/oder sekundärer Aminogruppen - jeweils bezogen auf Isocyanatgruppen - besonders geeignet.

Beim Arbeiten mit einem Überschuß von reaktiven Isocyanatgruppen über die reaktiven Aminogruppen des Polyamins werden die monofunktionellen Komponenten bzw. Alkanolamine, die ihrerseits mit Isocyanatgruppen reagieren können, wenigstens in einer den noch freien Isocyanatgruppen äquivalenten Menge eingesetzt. Bei einem Überschuß von Isocyanatgruppen würden sonst freie Isocyanatgruppen im Bindemittel bzw. Anstrichmittel übrig bleiben, die zu unerwünschten Sekundär-Reaktionen führen könnten. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, diesen Anteil freier Isocyanatgruppen durch Mitverwendung monofunktioneller Isocyanat-reaktiver Komponenten zu blockieren. Hierfür kommen sowohl monofunktionelle Amine als auch monofunktionelle Alkohole bzw. monofunktionelle Oxime in Betracht. Ein besonderes Beispiel für monofunktionelle Amine können Alkanolamine sein, die eigentlich zwei

Isocyanat-reaktive Gruppen enthalten. In erster Linie wird aber wegen der wesentlich erhöhten Reaktivität der Aminogruppe immer zunächst diese mit noch vorliegenden Isocyanatgruppen reagieren, so daß eine zusätzliche Reaktion der Hydroxylgruppen des Alkanolamins nur dann in Betracht kommen könnte, wenn nach Verbrauch aller Aminogruppen noch immer freie Isocyanatgruppen vorliegen bzw. diese nicht durch andere Reaktionskomponenten in der Zwischenzeit abgefangen sind. Tatsächlich wird es erfindungsgemäß bevorzugt, gerade auch die Alkanolamine als einfunktionell wirkende Komponenten einzusetzen.

Polyamine im Sinne der Erfindung sind primäre und/oder sekundäre Amine, die wenigstens zwei solcher Isocyanat-reaktiver Aminogruppen aufweisen. Besonders bevorzugt können Diamine, und zwar insbesondere diprimäre Amine (primäre Diamine) sein. Neben oder anstelle solcher Diamine können aber auch tri- und höhere Polyamine verwendet werden. Solche höheren Polyamine werden erfindungsgemäß allerdings bevorzugt nur in Mischung mit Diaminen eingesetzt, beispielsweise bis zu solchen Verhältnissen, daß etwa gleiche Mengen an Diamin und höherem Polyamin vorliegen.

Beispiele für höhere Polyamine sind Diäthylentriamin bis Pentaäthylenhexamin oder Dipropylentriamin bis zum Penta-propylenhexamin. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten reaktiven Diamine können cycloaliphatischer und/oder aromatischer und dabei gegebenenfalls mehrkerniger Natur sein, es können anteilsweise oder auch ausschließlich aber auch aliphatische Diamine Verwendung finden.

Polyamine, mit denen gute Ergebnisse im Sinne der Erfindung erhalten wurden, sind beispielsweise 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, Äthylendiamin, N-Aminoäthyl-piperazin, Xylylendiamine, 1,3,5-Triiso-

propylbenzol-2,4-diamin, 1,3-Diisopropylbenzol-2,4-diamin, 2,4-Diaminomethyl-1,3-dimethylbenzol oder 3-Aminomethyl-3,5,5,-Trimethylcyclohexylamin.

Die Verwendung der Polyamine allein ergibt häufig nur verhältnismäßig schwer zerstörbare, d.h. schwer streichbare Gele, wenn nicht besondere Maßnahmen ergriffen werden. In Kombination mit den monofunktionellen Isocyanat-reaktiven Verbindungen ist es jedoch leicht möglich, die gewünschten Geleigenschaften zu modifizieren und im vorbestimmten Sinne einzustellen.

Als Diisocyanatverbindungen kommen sowohl aromatische als auch cycloaliphatische, gegebenenfalls jeweils mehrkernige Diisocyanate und/oder aliphatische Diisocyanate in Betracht. Geeignete handelsübliche Verbindungen dieser Klasse sind beispielsweise aliphatische Diisocyanate mit wenigstens 2 C-Atomen wie Äthylen-1,2-diisocyanat und Hexamethylen-1,6-diisocyanat oder ein Isomeren-gemisch von 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat. Besonders geeignet sind aromatische Diisocyanatverbindungen, beispielsweise die bekannten Isomeren-gemische von 65 % Toluylen-2,4-diisocyanat und 35 % Toluylen-2,6-diisocyanat bzw. solche Isocyanat-gemische, die 80 % des 2,4-Isomeren und 20 % des 2,6-Isomeren besitzen. Andere geeignete aromatische Diisocyanate sind das 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder das Naphthylen-1,5-diisocyanat. Ein für die Erfindung geeignetes cycloaliphatisches Diisocyanat ist beispielsweise das 3-Isocyanatomethyl-3,5,5,-trimethyl-cyclohexalisocyanat.

Alle hier genannten reaktiven Diamino-Verbindungen und Diisocyanate sind für die Thixotropierung geeignet. Besonders wirksam ist das 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, Xylylendiamin und das 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Bei den Isocyanaten zeigen besonders 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Toluylen-2,6-diisocyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat starke Thixotropiewirkungen. Auch hier sind im Prinzip jedoch alle beschriebenen Diisocyanate geeignet. Unterschiede finden sich lediglich in der Wirksamkeit. Diese unterschiedliche Wirkung kann berücksichtigt werden bei der Auswahl der Menge der Polyharnstoff bildenden Komponenten. So ist es möglich, durch Wahl einer größeren Menge von Komponenten mit geringerer Wirkung beim Verdickungseffekt das gleiche Ergebnis zu erzielen wie beim Einsatz geringerer Mengen von Komponenten mit stärkerer thixotroper Wirkung.

Der Thixotropieeffekt ist nahezu gleich, wenn beispielsweise das Isomerengemisch von 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat mit 3-Amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin oder 2,2,4- bzw. 2,4,4,-Trimethyl-hexamethylen-diamin mit 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat in Gegenwart eines Bindemittels umgesetzt werden.

Bei aliphatischen Diisocyanaten wirkt sich eine Symmetrie im Aufbau positiv bezüglich der Wirksamkeit als thixotropie-bildende Komponente aus. So ist z. B. Hexamethylen-1,6-diisocyanat wirksamer als 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat.

Es hat sich weiter gezeigt, daß besonders Alkylgruppen wie Methyl- und Isopropylreste als Substituenten in der Nachbarschaft der NCO-Gruppe, also in o-Stellung, sich besonders günstig auf die thixotropiegebenden Eigenschaften aromatischer Diisocyanate auswirkt. Sind zwei Methyl- oder Isopropylgruppen den Isocyanatgruppen symmetrisch benachbart, so wird die Wirkung des Diisocyanats noch günstiger. 1,3,5-Triisopropylbenzol-2,4-diisocyanat zeigt beispielsweise die stärksten thixotropiegebenden Eigenschaften. Nicht ganz so stark ist die

Wirkung von 1,3-Diisopropylbenzol-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,4-Diisocyanatomethyl-1,3-dimethylbenzol, während Toluylen-2,4-Diisocyanat und Hexamethylen-1,6-diisocyanat noch etwas schwächer in ihrer thixotropierenden Wirkung sind.

Eine gewisse Parallelität zeigt sich bei den Diaminen. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexan ist bedeutend wirksamer als 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. o-Phenylendiamin ist deutlich wirksamer als m- bzw. p-Phenylendiamin, welche gleiche thixotrope Bindemittel ergeben.

Sekundäre Diamine aliphatischer Struktur, die keine primären Aminogruppen enthalten, ergeben nur in sehr hohen Konzentrationen eine schwache Thixotropie.

Äthylendiamin liefert beispielsweise einen starken Thixotropie-Effekt, während das entsprechende N,N'-Diäthylderivat sehr viel weniger wirksam ist. Sehr gut wirksam sind dagegen heterocyclische Diamine mit ausschließlich sekundären Aminogruppen, beispielsweise das Piperazin. Dieses Diamin ist genau so wirksam wie 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan.

Bei den aliphatischen Diaminen gilt allgemein, daß nicht nur kurzkettige Diamine besonders günstige Effekte liefern, insbesondere auch langkettige, beispielsweise 1,12-Diaminododecan, sind wertvolle Komponenten im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre. Als tri- und höhere Polyamine eignen sich im Rahmen der Erfindung insbesondere aliphatische Polyamine mit 3 bis 6 Aminogruppen im Molekül von denen die endständigen primäre und die restlichen sekundäre Aminogruppen sind.

Monoalkohole im Sinne der Erfindung sind insbesondere ausreichend flüchtige monofunktionelle Alkohole aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Struktur. Besonders geeignet sind aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 7 C-Atomen und cycloaliphatische niedere Alkohole, insbesondere Cyclohexanol. Es sind auch Alkohole mit größerem Molekulargewicht verwendbar. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß in aller Regel die Alkohole in praktisch beliebigem Überschuß angewendet werden können, so daß ein meistens beträchtlicher Teil der Alkohole nicht an der Reaktion zur Ausbildung des Thixotropierungsmittels beteiligt ist. Dieser Alkoholüberschuß sollte daher die Möglichkeit haben, aus dem Bindemittel bzw. aus der damit hergestellten Lackfarbe beim Trocknen verdunsten zu können, damit keine nachteiligen Einflüsse auf die Eigenschaften des Bindemittels bzw. der Lackfarbe entstehen. Neben den genannten Monoalkoholen sind insbesondere auch niedere Ätheralkohole (Monoäther von Glykolen) verwendbar. Beispiele sind Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylglykolmonoäther, bzw. entsprechende Halb-Ester von Glykolen.

Entsprechende Überlegungen gelten für die Auswahl der Oxime als monofunktionelle Reaktionskomponenten. Hier sind flüchtige bzw. verdunstende Komponenten bevorzugt, insbesondere sind Ketoxime und Aldoxime mit bis zu 6 C-Atomen geeignet.

Sowohl die Monoalkohole als auch die Oxime können in beträchtlichem Überschuß über die zur Blockierung freier Isocyanatgruppen notwendige Menge hinaus verwendet werden. Anders ist es in der Regel bei der Mitverwendung von Monoaminen. Hier wird vorzugsweise nur eine solche Menge des Monoamins eingesetzt, daß nach der Harnstoffaddukt-Bildung keine wesentlichen Mengen an freien Aminogruppen vorliegen. Zwar kann mit einem Überschuß von Monoamin grundsätzlich gearbeitet werden, es ist jedoch in der Regel keine Verbesserung in der Thixotropie festzustellen. Bei oxydativ trocknenden Bindemitteln kann ein

Überschuß an freien Aminogruppen schädlich sein, insbesondere zu einer langsameren Trocknung führen. Geeignete Monoamine sind insbesondere primäre Monoamine mit aliphatischer, cycloaliphatischer und heterocyclischer Struktur. Hier kommen Verbindungen mit 1 bis 25 oder auch noch mehr C-Atomen in Betracht. Auch sekundäre Monoamine mit aliphatischer oder cycloaliphatischer Struktur, z. B. Dibutylamin oder Dicyclohexylamin, sind zum Abfangen der noch freien Isocyanatgruppen geeignet. Solche Monoamine wirken aber nur wenig oder gar nicht thixotropie-erhöhend, während den primären Monoaminen durchaus auch noch eine Eigenwirkung zukommen kann.

In der Klasse der Alkanolamine können primäre oder sekundäre Aminogruppen-enthaltende Alkohole Verwendung finden. Auch hier gelten die allgemeinen angeführten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere also bezüglich der Aminogruppe, daß kein wesentlicher Überschuß über die noch reaktionsbereiten NCO-Gruppen hinaus eingesetzt werden sollte. Für das praktische Arbeiten haben insbesondere niedrigere aliphatische Alkanolamine besondere Bedeutung.

Für die Erfindung ist es von besonderem Vorteil, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Isocyanatgruppen und Aminogruppen um ein vielfaches höher ist als die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen, wie sie insbesondere in den Monoalkoholen vorliegen. Die für die Ausbildung des Thixotropie-Effektes wichtige Harnstoffgruppierung bildet sich stets auch dann immer aus, wenn das Bindemittel-enthaltende System Hydroxylgruppen-haltige Lösungsmittel enthält bzw. wenn dem Bindemittel-System ein Gemisch von Polyaminen und Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen zugegeben wird. Stets werden bei der Zugabe des Diisocyanats zunächst die im Reaktionsgemisch vorliegenden Komponenten mit primären und/oder sekundären Aminogruppen mit den Isocyanatgruppen in Reaktion treten, so daß dann in einer langsamer verlaufenden

409824/1012

ORIGINAL INSPECTED

anschließenden Reaktion der Überschuß von Isocyanatgruppen - insbesondere unter Bildung von Urethangruppierungen - beseitigt werden kann. So ist es unter anderem durch Variation der Verhältnisse von monofunktionellen zu polyfunktionellen Komponenten möglich, die Eigenschaften der erhaltenen Gele so zu steuern, daß sie den besonderen Anforderungen des Einzelfalles optimal entsprechen.

Allgemein gilt, daß bei der Thixotropierung im Rahmen der Erfindung durch Mitverwendung von hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln die Viskosität des Bindemittels bzw. bindemittelhaltigen Systems herabgesetzt wird. Hierdurch wird die Herstellung der Thixotropierungsmittel in Gegenwart des Bindemittels erleichtert. Ähnliches gilt, wenn die Bindemittel in nicht-reaktiven Lösungsmitteln, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern, Ketonen, Äthern und ähnlichem gelöst sind. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind allerdings in aller Regel durch beträchtliche Bindemittelgehalte ausgezeichnet. So liegt vorzugsweise im thixotropierten System das Bindemittel in einer Menge von wenigstens 20 Gew.-% vor. Größere Mengen von beispielsweise wenigstens 30 Gew.-% oder 40 oder mehr Gew.-% Bindemittel im System können bevorzugt sein. In wichtigen Einsatzgebieten der Erfindung macht das Bindemittel mehr als die Hälfte des Gesamtgemisches aus.

Als Bindemittel sind praktisch alle in der Überzugstechnik vorgeschlagenen Komponenten geeignet. Nahezu in sämtlichen Fällen läßt sich ein Thixotropierungseffekt erreichen. Besonders geeignete Bindemittelklassen sind beispielsweise die lang-, mittel- oder kurzöligen oder auch die ölfreien Alkydharze, Standöle, Leinöl/Leinöl-Standöl-Kombinationen, Urethan-, Epoxiharz-, Acrylharz- und Styrol-modifizierte Alkydharze, PVC-Mischpolymerisate, Cyclokautschuke, ölmodifizierte Epoxide, wasser-verdünnbare Alkydharze in der nicht neutralisierten Form und ähnliche Komponenten.

409824/1012

ORIGINAL INSPECTED

Die Erfindung lässt sich ebenso aber auch mit Vorteil anwenden beispielsweise bei ungesättigten Polyesterharzen bzw. ihren Mischungen mit copolymerisierbaren Monomeren, wie Styrol, Methacrylat oder ähnlichen äthylenisch ungesättigten Verbindungen. Ein anderes interessantes Anwendungsgebiet der Erfindung sind die sog. lösungsmittelfreien Bindemittelsysteme, d.h. vergleichsweise niedrig viskose Kondensate, die ohne oder nur mit geringen Mengen an Lösungsmitteln zum Einsatz kommen. Als geeignete saure Bindemittel in nicht neutralisierter Form kommen beispielsweise Bindemittel dieser Art mit Säurezahlen von 20 bis 120, vorzugsweise von etwa 30 bis 90, in Betracht. Geeignet ist das erfindungsgemäße System aber auch zur Thixotropierung wasserverdünnbarer Bindemittel, die Neutralisationsprodukte oder wenigstens teilneutralisierte Produkte von Bindemitteltypen sind, die im nicht neutralisierten Zustand eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 120 und vorzugsweise im Bereich von 30 bis 90 aufweisen. Aus dem umfangreichen Stand der Technik zu der Beschaffenheit von Bindemitteln sei auf die britische Patentschrift 1 230 605 und die darin zitierte Literatur sowie auf das Fachbuch Wagner-Sarx "Lackkunstharze", 5. Auflage, 1971, Carl Hanser Verlag, München, verwiesen.

Einzelne Bindemittel können unterschiedlich stark auf den Thixotropierungseffekt ansprechen. Will man nur schwach bei der erfindungsgemäßen Thixotropierung ansprechende Bindemittel-Systeme verstärken, so braucht man beispielsweise nur beschränkte Mengen eines verträglichen und dabei besonders gut ansprechenden Bindemitteltyps mitzuverwenden, um insgesamt eine gut thixotrope Masse zu erhalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es möglich, nur einen Teil des Bindemittels der fertigen Zusammensetzung in Gegenwart der reaktiven Komponenten der Erfindung zu thixotropieren. In dieser Ausführungsform wird dann bezüglich dieses Teiles eine übermäßig starke Thixotropie erzeugt. Das so erhaltene Gel wird anschließend mit nicht-thixotropiertem Bindemittel und/oder Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel abgemischt, und zwar so lange, bis der gewünschte Zustand erreicht ist. In dieser Möglichkeit liegt eine weitere wichtige Vereinfachung zur Einstellung vorbestimmbarer Eigenschaftskombinationen in den Fertigprodukten.

Gut ausgebildete thixotrope Eigenschaften und in den meisten Fällen klare Gele werden erhalten, wenn das Diamin im Bindemittel vorgelegt und das Diisocyanat in Lösungsmittel verdünnt oder unverdünnt zugegeben wird. Nach einem ganz besonders wichtigen Merkmal der Erfindung wird jedoch das Thixotropierungsmittel durch eine Folge bestimmter Verfahrensmaßnahmen erhalten.

Im Rahmen dieser Ausführungsform wird nicht nur das Polyamin zusammen mit den gegebenenfalls vorliegenden monofunktionellen Komponenten in das Bindemittel eingemischt bevor die Polyharnstoffbildung erfolgt, hier wird vorzugsweise auch das Diisocyanat mit einem Anteil des Bindemittels bzw. des bindemittel-haltigen Gemisches vereinigt, bevor die Komponenten zur Reaktion zusammengegeben werden.

In der erwähnten besonders wichtigen Ausführungsform wird dabei die Reaktion so durchgeführt, daß man die Diisocyanate in einem Anteil des flüssigen Bindemittel bzw. Bindemittel-enthaltenden flüssigen Gemisches homogen verteilt und dann im unmittelbaren Anschluß die Polyamine zweckmäßig ebenfalls in Bindemittel gelöst in das vorgelegte Diisocyanat eingibt. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß wenigstens während des Überwiegenden Teiles der Harnstoffbildungs-Reaktion Isocyanatgruppen im Überschuß vorliegen. Besonders zweckmäßig kann es hier sein, bei der Auswahl des stöchiometrischen Verhältnisses von reaktiven Aminogruppen und Isocyanatgruppen einen Isocyanatüberschuß sicherzustellen, so daß bis zum Ende der Umsetzung der Aminogruppen freie Isocyanatgruppen im Überschuß vorliegen. Ein beträchtlicher Überschuß von beispielsweise 10 Isocyanatgruppen auf 2 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6, reaktive Aminogruppen kann hier bevorzugt sein. Die durch Aminogruppen nicht abgefangenen Isocyanatgruppen werden mit den in diesem Fall mitverwendeten monofunktionellen Komponenten zur Umsetzung gebracht.

Die hier geschilderte besondere Zugaberichtung des Polyamins zum Diisocyanatüberschuß führt zur Ausbildung von thixotropen Materialien, wie sie bisher in Kombination ihrer günstigen Eigenschaften nicht hergestellt werden konnten. Das thixotropierte Anstrich- bzw. Bindemittel hat einen weich-pastösen Charakter, d.h. es ist leicht streichbar. Trotzdem zeigt es beim Auftragen an senkrechte Flächen einen hervorragenden Stand, ein unerwünschtes Abfließen auch dicker Anstrichschichten tritt nicht ein. Auf der anderen Seite besitzt dieses weich-pastöse Material doch einen so ausreichenden Verlauf, daß der gewünschte Ausgleich von Unebenheiten aus dem Auftragungsvorgang der Anstrichmittelschicht auf die überziehende Unterlage befriedigend eintritt. In der besonders vorteilhaften Kombination ihrer Eigenschaften

unterscheiden sich auf diese Weise hergestellte thixotropierte Überzugsmittel deutlich von solchen, bei denen das Diisocyanat in die Polyamin-haltige Reaktionskomponente eingerührt worden ist.

Die Umsetzung der Polyamine mit den Diisocyanatverbindungen und gegebenenfalls den monofunktionellen Komponenten in Gegenwart des Bindemittels kann bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen erfolgen. Die Wirkung des thixotropiegebenden Zusatzes kann häufig allerdings dann wesentlich gesteigert werden, wenn die Umsetzung bei stärker erhöhten Temperaturen erfolgt. Besonders geeignet kann hier ein Temperaturbereich von etwa 40 bis 100°C sein, wobei besonders Temperaturen zwischen 50 und etwa 80°C bevorzugt sein können. Eine andere Möglichkeit zur Verstärkung des Gels liegt häufig darin, die Reaktion bei Raumtemperatur durchzuführen und dann das thixotropierte Material beispielsweise auf Temperaturen bis etwa 80°C zu erwärmen. Insgesamt ist für die Herstellung der Polyharnstoffe der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 100°C, insbesondere von Raumtemperatur von etwa 70°C, bevorzugt. Das in Gegenwart von Bindemitteln gebildete thixotrope Gel ist bemerkenswert stabil und stellt insbesondere ein von der Temperatur weitgehend unabhängiges irreversibles Gel dar.

Diese Temperaturbeständigkeit des thixotropen Zustandes selbst bis zu hohen und in der Einbrenn-Technik gebräuchlichen Temperaturen macht die Erfindung besonders brauchbar für die Verwendung auf dem Gebiet der wärmetrocknenden bzw. wärmereaktiven Bindemittel bzw. Anstrichsysteme. Ein besonders bevorzugter Aspekt der Erfindung ist damit die Verwendung der hier geschilderten Harnstoffgruppen enthaltenden Additionsprodukte, die in Gegenwart polymerer Verbindungen hergestellt worden sind als wärmestabiles Thixotropierungsmittel in wärmetrocknenden Polymermassen, beispielsweise in sog. Einbrennlacken.

Ein in der Technik besonders interessantes Gebiet der hier

betroffenen Art ist die Herstellung von wärmegehärteten Überzügen auf beispielsweise Metallteilen durch Aufbringen von sog. wärmetrocknenden Lacken und insbesondere Einbrennlacken und -grundierungen. Großtechnische Anwendung finden diese Verfahren beispielsweise bei der Herstellung von Autokarosserien, Haushaltsgeräten, wie Wasch- oder Spülmaschinen, Kühlschränken oder bei der Herstellungen von Bandbeschichtungen nach dem Coil-coating-Verfahren. Die Technik hat hier eine große Zahl von wärmehärtenden Systemen entwickelt, die üblicherweise im Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 300°C oder auch darüber ausgehärtet werden. Die Erfindung ist für dieses Gebiet der wärmereaktiven Anstrichmittel, insbesondere wärmetrocknenden Lacke, Einbrennlacke und -grundierungen, die beispielsweise auf Basis von wärmehärtenden Aminoplasten, selbstvernetzenden oder fremdvernetzenden Acrylatharzen, wärmehärtenden Alkydharzen und/oder Epoxydharzen aufgebaut sind, besonders geeignet. Die hier genannten wärmereaktiven Bindemittelsysteme können in an sich bekannter Weise in Abmischung mit weiteren Bindemittelkomponenten Verwendung finden, so wie es heute in den zahlreichen Vorschlägen zur Herstellung wärmehärtbarer Systeme bekannt ist. Aus der umfangreichen Literatur wird hierzu verwiesen auf "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, Bd. 11, Seiten 279 bis 364, sowie auf das bereits erwähnte Handbuch Wagner-Sarx "Lackkunstharze", dort insbesondere Seiten 61 bis 80 und 230 bis 235.

Besonders wichtig kann die Erfindung für das Gebiet wärmehärtender Einbrennlacke auf Basis von Aminoplasten, insbesondere entsprechender Harnstoffharze und/oder Melaminharze, sein. Besonders wichtig sind hier die durch Zusatz von anderen Bindemittelsystemen plastifizierten Mehrkomponenten-Lacke. Solche plastifizierende Systeme sind beispielsweise Polyester, trocknende oder nicht-trocknende Alkydharze, Epoxidharze, Polyacrylate, aber auch beispielsweise Nitrocellulose oder Silicon-, Acryl-, Styrol-, Vinyltoluol-modifizierte Alkydharze oder auch ölfreie Alkydharze.

Die Mischungsverhältnisse der polymeren Bindemittel liegen im üblichen Rahmen. Vorzugsweise wird also das wärmehärtbare, insbesondere verätherte Harnstoff- bzw. Melaminharz im Unterschuß gegenüber den anderen Bindemittelbestandteilen eingesetzt.

Gerade für dieses Gebiet der Einbrennlacke auf Basis von Aminoplasten hat sich als zweckmäßig erwiesen, eine bestimmte Reihenfolge in den Verfahrensschritten bei der Herstellung des thixotropierten Materials einzuhalten. Besonders zweckmäßig ist es nämlich, die in situ-Herstellung des Harnstoffadduktes aus Isocyanatverbindungen und Aminen nicht im Aminoplast-Anteil, sondern in dem plastifizierenden Bindemittelanteil durchzuführen. Die Aminoplaste können leicht eine Unverträglichkeit mit Harnstoffaddukten beim Versuch zeigen, in der Aminoplastphase die in situ-Bildung des Harnstoffs vorzunehmen. Es kommt damit zu Trübungserscheinungen, die möglicherweise auf eine gewisse Ausfällung des entstehenden Polyharnstoffmoleküls zurückzuführen sind und die dazu führen können, daß sich nicht die volle Wirksamkeit im Thixotropie-Effekt entwickelt. Wirkungsvoller ist es also, die in situ-Bildung des Harnstoffadduktes in dem plastifizierenden Bindemittelanteil vorzunehmen und anschließend das derart thixotropierte Bindemittel mit dem wärmereaktiven Aminoplast-Anteil zu vermischen. Hier treten jetzt keine Beeinträchtigungen der Thixotropiewirkung mehr ein.

Besonders wichtig ist die Erfindung weiterhin im Zusammenhang mit Acrylatharzen, und zwar sowohl vom selbstvernetzenden als vom fremdvernetzenden Typ. Beide Typen lassen sich befriedigend durch eine in situ-Bildung von Harnstoffaddukten in ihrer Gegenwart thixotropieren, so daß entweder sie selber oder in Abmischung mit ihnen eingesetzte Komponenten - insbesondere beispielsweise Alkydharze und/oder weitere Bindemittelkomponenten, wie sie vorher aufgezählt worden sind, - als Bindungsphase für das Thixotropie-

rungsmittel dienen können. Die selbstvernetzenden Acrylatharze können beispielsweise in bekannter Weise mit Epoxidharzen, Alkydharzen oder Melaminharzen abgemischt werden, die fremdvernetzenden Acrylatharze benötigen, insbesondere methyrolätherhaltige Produkte, wie Harnstoffharze oder Melaminharze als Einbrennlackierungen.

Bei der direkten Thixotropierung von Bindemitteln im Sinne der Erfindung, die Methyroläthergruppen enthalten, kann es zweckmäßig sein, auf das Folgende zu achten: Bindemittel dieser Art wie Aminoharze oder Acrylamid-Formaldehydharze können offenbar mit den zur Harnstoffadduktbildung eingesetzten Aminen in Wechselwirkung treten. Hier und in ähnlichen Fällen ist es dementsprechend zweckmäßig, die Isocyanate sofort nach der Vermischung des Bindemittels mit den Aminen zuzugeben. Aufgrund der besonders hohen Reaktivität der Isocyanatgruppe mit den Aminogruppen läuft dann die Harnstoffadduktbildung ab, bevor unerwünschte sekundäre Reaktionen bzw. Wechselwirkungen auftreten können.

Bei der Auswahl der Komponenten zur Bildung der Harnstoffaddukte kann es insbesondere in Abstimmung mit den späterhin gewünschten Einbrennbedingungen zweckmäßig sein, die Farbstabilität in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur zu berücksichtigen. Bekannt ist beispielsweise aus der Polyurethanchemie, daß aromatische Diisocyanate wie Toluylendiisocyanat bei hohen Temperaturen zu unerwünschten Farbänderungen führen können, die sich auf den hier betroffenen Gebiet der Einbrennlacke als Vergilbungen bemerkbar machen können. Wenn eine hohe Farbstabilität insbesondere unter hohen Temperaturbelastungen erwünscht ist, kann es also zweckmäßig sein, nicht-aromatische Diisocyanate, beispielsweise cycloaliphatische, insbesondere aber aliphatische Diisocyanate einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens bis zur Ausbildung des Harnstoffadduktes unter Reaktion aller Isocyanatgruppen bei im wesentlichen wasserfreien Bedingungen gearbeitet. Die üblicherweise in den Komponenten des Anstrichmittels vorliegenden Feuchtigkeitsmengen stören bei dieser Ausführungsform nicht. Tatsächlich kann aber die Bildung des Harnstoffaddukts durchaus auch in Gegenwart kleinerer oder größerer Wassermengen erfolgen. Hier ist dann bevorzugt durch rasches Vermischen von Isocyanat und Aminkomponente sicherzustellen, daß die Reaktion zwischen diesen beiden reaktiven Gruppen die bevorzugte Reaktion ist.

Es ist erfindungsgemäß ohne weiteres möglich, nicht nur Bindemittel als solche bzw. ihre Lösungen, sondern auch fertige Lackfarben, die neben dem Bindemittel beispielsweise Pigmente und Hilfsstoffe enthalten, zu thixotropieren.

Man gibt dann die Reaktanten der fertigen Lackfarbe zu. Günstiger ist es allerdings, wenn das Bindemittel allein, bzw. in Mischung mit einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel thixotropiert wird, woraufhin das gebildete Gel mit den Pigmenten und weiteren Zusatzstoffen, z. B. durch Reiben auf einem Walzenstuhl, in einer Perlmühle oder in einem Dissolver zur Lackfarbe aufbereitet wird.

Typische Rezepturen für die Herstellung von Thixotropierungsmitteln im Sinne der Erfindung sind im folgenden angegeben. Hier gilt für diese erste Gruppe, daß zunächst die Bestandteile der Komponente 1 innig vermischt werden und daß dann die Komponente 2 langsam unter Rühren zur Komponente 1 gegeben wird. Die Menge der Komponente 2

Ist dabei unter Berücksichtigung der erfindungsgemäßen Lehre zu wählen, so daß die Isocyanatgruppen den Aminogruppen des Polyamins etwa wenigstens entsprechen, vorzugsweise jedoch im Überschuß vorliegen. Ein Val ist dabei in bekannter Weise die Stoffmenge in Gramm, die dem Molgewicht der polyfunktionellen Verbindung dividiert durch die Zahl der funktionellen Gruppen entspricht.

1. Grundrezeptur:

- Komp. 1 300 Gew.-Teile Bindemittelösung oder lösungsmittelfrei
 0,005 bis 0,15 Val Diamin
 0,005 bis 0,15 Val Monoamin
 (bis zum doppelten Anteil der äquivalenten Menge einsetzbar)
- Komp. 2 0,010 bis 0,30 Val Diisocyanat

2. Grundrezeptur:

- Komp. 2 300 Gew.-Teile Bindemittelösung oder lösungsmittelfrei
 0,005 bis 0,15 Val Diamin
 0,005 bis 0,15 Val Monoalkohol
 (bis zum 10fachen Anteil dieser theoretischen Menge einsetzbar, vorzugsweise aber das 2 bis 5-fache der äquivalenten Menge)
- Komp. 2 0,010 bis 0,30 Val Diisocyanat

3. Grundrezeptur:

- Komp. 1 300 Gew.-Teile Bindemittelösung oder lösungsmittelfrei
 0,005 bis 0,15 Val Diamin
 0,005 bis 0,15 Val Ketoxim oder Aldoxim
 (bis zum doppelten Anteil der äquivalenten Menge einsetzbar)
- Komp. 2 0,010 bis 0,30 Val Diisocyanat

- 2360013

Die Komponente 2 wird langsam unter Rühren zur Komponente 1 gegeben.

In diesen drei Grundrezepturen sind die monofunktionellen Komponenten getrennt aufgeführt. Sie können natürlich auch in beliebigen Mischungen untereinander vorliegen.

Grundrezepturen für die besonders bevorzugte Arbeitsrichtung bei der Herstellung des Harnstoffadduktes bei der eine Lösung der Polyamine und der gegebenenfalls eingesetzten monofunktionellen Komponenten im Bindemittelsystem zu einer frisch hergestellten Lösung der Diisocyanate in einem Anteil des Bindemittels gegeben wird, sind die folgenden:

Bei den im folgenden geschilderten Beispielen wurde die Beschaffenheit des thixotropen Zustandes nach drei Gesichtspunkten beurteilt, nämlich nach der eingestellten Thixotropie, nach der ausgebildeten Viskosität und nach dem Fließverhalten des Produktes. Hierfür gelten die folgenden Maßzahlen:

Thixotropie:	sehr stark thixotrop	6
	stark thixotrop	5
	gut thixotrop	4
	schwach thixotrop	3
	sehr schwach thixotrop	2
	nicht thixotrop	1
Viskosität:	sehr schwer verrührbar	4
	schwer verrührbar	3
	gut verrührbar	2
	leicht verrührbar	1
Fließverhalten:	stark salbenartig-pastös	4
	gut salbenartig-pastös	3
	schwach salbenartig-pastös	2
	nicht salbenartig-pastös	1

409824/1012

Tabelle 1

Komp. 1)

mittelöliges, luft-
trocknendes Alkydharz
55 % in Testbenzin
langöliges Leinölalkyd
60 % in Testbenzin

Komp. 2)

Äthylglykol
3,3'-Dimethyl-4,4'-di-
aminodicyclo-
hexylmethan

Komp. 3)

Toluylendiisocyanat
Testbenzin

Thixotropie

Viskosität

Fließverhalten

	1	2	3	4	5	6
	300,-	300,-	300,-	300,-	300,-	300,-
	10,-	10,-	11,7	30,-	20,-	30,-
	2,5	1,-	2,5	2,5	4,5	5,-
	4,7	5,-	4,7	4,7	6,4	6,5
	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-
	5	3 - 2	3	2	3	6
	2	2	2	2 - 1	2	2
	2 - 3	2 - 3	2	2	3 - 2	2
	opali- sierend trüb	opali- sierend trüb	nahezu klar	gering trüb	gering trüb	klar

409824/1012

22

2360019

12

Epoxidester	300,-	300,-	
50 % in Xylol			
langflüssiges Leinölalkyd			
60 % in Testbenzin	300,-	300,-	300,-
Butanonoxim			5,-
Dipropylentriamin			2,-

Komp. 2)	18,-	13,30	5,2	13,-	20,-	20,-	10,-
Pentapropylenhexamin							
Athylglykol		16,50			20,-		
Stearylamin			8,10				
Toluylendiisocyanat	18,-			13,-			10,-

	18,-	13,30	5,2	13,-	10,-	10,-
Toluylendiisocyanat						
Xylol	60,-		20,-	20,-		

4	5-4	2	6	5	3	3
2	4	2	2-3	3	3	2
2	1	2	2	1	1	1
		opali-	nahezu	klar	klar	klar
schwach	klar	sierend	klar			
trüb		trüb				

3	2
1	1
klar	klar

klar	klar	klar
------	------	------

ORIGINAL INSPECTED

Q6

2360019

Seite 26

Komp. 1)

langlignes Leinölalkyd 60 % in Testbenzin	300,-	300,-	300,-	300,-	300,-	300,-
3-Amino-1-cyclohexyl- aminopropan						2,88
3,3'-Dimethyl-4,4'-di- aminodicyclohexylmethan	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Äthylglykol	10,-	10,-	10,-	10,-	10,-	10,-
Aminopropanol						1,29
Cyclohexylamin						1,70
Dicyclohexylamin						
Eicosyl-/Docosyl-Gemisch	4,9					
Tetradecylamin						
Oleyamin						
Methylstearylamin						
Methylcyclohexylamin						
Dibutylamin						

Комп. 2)

	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Toluylendisocyanat	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Testbenzin	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-	20,-
Thixotropie	4	2	3	3	3	6	5	4	4	5	5	3	3
Viskosität	2	1	2	1	2	3	2	2	2	2	3	2	2
Fließverhalten	4	3	3	4	3	1	1	2	2	2	2	2	2
	schwach opali-	nahezu klar	opali-	trüb	opali-	schwach opali-	schwach opali-	klar	klar	klar	opa-	lisie-	rend trüb
	sierend		sierend		trüb	sierend	sierend						

409824 / 1012

ORIGINAL INSPECTED
BAD ORIGINAL

TABELLE 2 Nach Neutralisation wasserverdünnbare Bindemittel, sauer, nicht neutralisiert

	23	24	25	26
Alkydharz, oxidativ trocknend, 63 % in Butylglykol	300,-			
Selbstvernetzendes, nach Neutralisation wasser- dünnbares Acrylharz, 55 % in Isobutanol	300,-			
Selbstvernetzendes, nach Neutralisation wasser- dünnbares Acrylharz, 51 % in Isobutanol			300,-	
Leinöl-Holzöl-Epoxidester, 70 % in Äthylglykol, nicht neutralisiert				300,-
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino- dicyclohexylmethan	4,50	4,50	4,50	4,50
Cyclohexylamin	1,70	1,70	1,70	1,70
Toluylendiisocyanat	4,70	4,70	4,70	4,70
Äthylglykolacetat		5,-	5,-	5,-
Thixotropie	5	3 - 4	4	4
Viskosität	2	1	2	2
Fließverhalten	3	2 - 3	2 - 3	2 - 3
	gering opali- sierend trüb	schwach opali- sierend trüb	klar	klar

409824/1012

ORIGINAL INSPECTED

2360019

TABELLE 3

Wasserverdünnbare Bindemittel, neutralisiert, thixotropiert

Komp. 1)

Alkydharz, 40 % Ricinenöl, 29 % PSA, 55 % in Glykol- äther-Wasser- Gemisch	300,-	27	28	29
Selbstvernetzendes, hitze- härtendes, wasserverdünnbares Acrylharz, 35 %ig in Wasser	300,-			
Leinölmodifiziertes Alkydharz, 65 % Leinöl, 75 %ig in Butylglykol	300,-			
3.3'-Dimethyl-4.4'-diamino- dicyclohexylmethan	4,5			4,5
Cyclohexylamin	1,7			1,7
Dipropylentriamin	2,-			

Komp. 2 langsam unter Rühren zu
Komp. 1 geben!

Komp. 2)

Äthylglykolacetat	10,-	10,-		
Toluylendiisocyanat	4,7	4,7		
Thixotropie	2	3 - 4		4
Viskosität	2	1		2 - 3
Fließverhalten	2	2 - 3		2 - 3
	stark trüb	klar		schwach trüb

409824/1012

2360019²⁸

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 1

In dem folgenden Beispiel wird jeweils unter Verwendung des gleichen Bindemittels, Diisocyanats und Diamins, jedoch unter Abwandlung sonstiger Verfahrensbedingungen und mit verwendeter Komponenten Bindemittel thixotropiert.

Die in den Vergleichsversuchen übereinstimmenden Komponenten sind:

Bindemittel: Langöliges Leinölalkydharz, 60 % in Testbenzin (67 % Leinöl, 23% Phthalsäureanhydrid), Viskosität 190 bis 240 cP, 50 % in Testbenzin;

Diisocyanat: Isomerengemisch von 65 % Toluylen-2,4-diisocyanat und 35 % Toluylen-2,6-diisocyanat;

Diamin: 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan.

Es werden jeweils zunächst zwei Mischungskomponenten hergestellt, wobei die eine Komponente die reaktiven Aminogruppen und gegebenenfalls weitere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, während die andere Komponente das Diisocyanat enthält. Die beiden Komponenten werden dann in der jeweils der angegebenen Weise miteinander zur Reaktion gebracht.

a)

Komponente 1

	20,- g	Äthylglykol
0,075 Val	9,- g	Diamin
0,0272 "	3,4 g	Cyclohexylamin
	600,- g	Bindemittel
	<u>632,4 g</u>	
	=====	

SAD ORIGINAL

Komponente 2

0,1081 Val	9,4 g	Toluylendiisocyanat
	40,- g	Testbenzin
	<u>49,4 g</u>	
	=====	

Komponente 2 wird innerhalb von 2 bis 3 Minuten langsam unter Rühren zur Komponente 1 gegeben.

Eigenschaften: Das erhaltene thixotrope Bindemittel ist klar und bildet ein homogenes, schneidfähiges Gel, welches nicht sichtbar pastöse Eigenschaften aufweist. Die Viskosität im Verhältnis zur Bindemittellösung ist nur gering angestiegen.

b)

Während bei a) mit einem nur sehr leichten Überschuß von Isocyanatgruppen über die Summe der Aminogruppen hinaus gearbeitet worden ist, wird hier mit einem beträchtlichen Isocyanatüberschuß und ohne Monoamin gearbeitet. Die nicht durch Harnstoffbildung abgefangenen freien Isocyanatgruppen reagieren mit den vorliegenden alkoholischen Hydroxylgruppen.

Komponente 1

	600,- g	Bindemittel
	30,- g	Äthylglykol
0,0834 Val	10,- g	Diamin
	<u>640,- g</u>	
	=====	

Komponente 2

0,149 Val	13,- g	Toluylendiisocyanat
	40,- g	Testbenzin
	<u>53,- g</u>	
	=====	

BAD ORIGINAL

Komponente 2 wird langsam in ca. 2 Minuten unter Rühren der Komponente 1 zugegeben. Das hierbei entstandene thixotrope Bindemittel ist praktisch nicht pastös, sondern vorwiegend gelartig thixotrop.

c)

In dieser Ausführungsform wird das erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verfahren durchgeführt, bei dem sowohl die Aminogruppe enthaltenden Reaktanten als auch die Diisocyanate vor ihrer Vermischung mit Bindemittelanteilen vermischt werden. Es kann dabei zweckmäßig sein, die in Mischung mit dem Diisocyanat eingesetzte Bindemittelmenge kleiner zu halten als die mit den Diaminen und sonstigen reaktiven Komponenten verwendete Bindemittelmenge. Mengenverhältnisse im Bereich von etwa $1/3 : 2/3$ des insgesamt verwendeten Bindemittels können besonders geeignet sein. Insbesondere kann dabei auch in der Diisocyanat enthaltenden Bindemittelabmischung inertes Lösungsmittel mitverwendet werden, um einen gewissen Verdünnungseffekt zu erzielen.

Bei dieser Arbeitsweise soll die aminhaltige Reaktionskomponente der Mischung aus Diisocyanat und Bindemittel möglichst kurz nach dem Einrühren des Diisocyanats in das Bindemittel zugegeben werden. Vorzugsweise wird die Umsetzung zwischen Aminkomponenten und Isocyanatkomponenten innerhalb von etwa 10 Minuten, gegebenenfalls bis etwa 30 Minuten nach Vermischen von Isocyanat und Bindemittel durchgeführt. Andernfalls können unerwünschte Reaktionen zwischen Bindemittel und Diisocyanat eintreten, die zu einem Gelatinieren dieser Komponente führen können.

Komponente 1

	200,- g	Bindemittel
0,149 Val	13,- g	Toluylendiisocyanat
	40,- g	Testbenzin
	<u>253,- g</u>	
	<u>=====</u>	

Gut verrühren und innerhalb von 5 Minuten Komponente 2 langsam unterrühren.

Komponente 2

	30,- g	Äthylglykol
0,0834 Val	10,- g	Diamin
	400,- g	Bindemittel wie oben
	<u>440,- g</u>	
	<u>=====</u>	

Eigenschaften: Das so hergestellte Bindemittel ist stark pastös, klar bis gering opalisierend trüb und führt schon beim Einsatz von 20 % in einer streichfähigen Alkydharzfarbe zum Nichtablaufen beim Streichen an senkrechten Flächen.

An thixotropen Bindemitteln, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, ist besonders deutlich zu sehen, wie es möglich ist, durch Variieren der Komponenten und der Reihenfolge der Vermischung die Eigenschaften der Endprodukte zu beeinflussen.

Wird in einem Überschuß von NCO-Gruppen im Verhältnis zu den vorhandenen NH_2 -Gruppen gearbeitet, so ist es von Vorteil, die Isocyanatkomponente im Bindemittel zusammen mit einem inerten Lösungsmittel vorzulegen. Wird zu dieser Diisocyanat enthaltenden Mischung Diamin im äquivalenten Unterschuß vorzugsweise in Kombination mit dem Bindemittel

zugegeben, so kommt es beim langsamen Zugeben offenbar nicht zur Ausbildung sehr langer Ketten, da NCO-Gruppen immer im Überschuß vorhanden sind. Die monofunktionelle Alkoholkomponente sollte vorzugsweise in der Bindemittel-Diamin-Mischung enthalten sein. Eine nachträgliche Zugabe ist ebenfalls möglich, sollte aber innerhalb von 5 bis 10 Minuten nach dem Vermischen der Komponenten erfolgen, um eine Vernetzungsreaktion zwischen Bindemittel mit den im Überschuß vorliegenden NCO-Gruppen zu verhindern.

Weitere Faktoren, die sich auf die Eigenschaften der thixotropen Bindemittel bei der Herstellung auswirken können, sind:

- 1) Die Zeit, in der die einzelnen Komponenten vermischt werden.
- 2) Die Reaktionsfähigkeit der Isocyanat- und Aminkomponenten.
- 3) Anteil und Reaktionsfähigkeit der zur Verkürzung der Harnstoffketten eingesetzten monofunktionellen Verbindungen.

Beispiel 2

Mit den gemäß Beispiel 1 a) bis c) hergestellten thixotropierten Bindemitteln werden unter sonst vergleichbaren Bedingungen Lackfarben hergestellt. Die Lackfarbenrezeptur ist dabei die folgende:

BAD ORIGINAL

30,- g	Langöliges Leinölkalkyd, 60 % in Testbenzin 67 % Leinöl, 23 % Phthalsäureanhydrid. Viskosität: 190 bis 240 cP, 50 % in Testbenzin
0,3 g	Calcium-Naphthenat, 4 % Ca
20,- g	Titandioxid-Rutil auf 3-Walze abreiben !
32,- g	Thixotropes Bindemittel
<u>82,3 g</u> =====	
0,3 g	Methyläthylketoxim (Antihautmittel)
1,2 g	Trockenstofflösung
16,2 g	Testbenzin zum Einstellen auf Streichbarkeit
<u>100,- g</u> =====	

Die Farben werden so geprüft, daß ein Aufstrich an einer senkrechten Fläche mit einer diagonal verlaufenden Furche nach Abschluß des Streichvorganges mit dem Pinselstiel gezogen wurde. Es ist nun zu beobachten, wie weit es durch Verlaufen der Farbe zu einem Verdecken dieser Furchen kommt. Hierdurch ist es möglich, die ablaufverhindernde Wirkung des thixotropierten Bindemittelanteils festzustellen.

Thixotropiertes Bindemittel gemäß Beispiel 1 a): Die Lackfarbe neigt nur im sehr geringen Ausmaß zum Ablaufen.

Thixotropiertes Bindemittel gemäß Beispiel 1 b): Das Ablaufen an der senkrechten Wand ist weitgehend unterbunden. Die Verarbeitbarkeit der Farbe ist jedoch nicht so einfach, wie im folgenden Versuch.

Thixotropiertes Bindemittel gemäß Beispiel 1 c): Die Lackfarbe ist besonders leicht streichbar, trotzdem ist kein Ablaufen an der senkrecht stehenden Wand festzustellen.

Beispiel 3)

Ein thixotropisiertes Bindemittel wird aus den Komponenten 1) und 2) gemäß der folgenden Rezeptur hergestellt:

Komponente 1)

15,- g	Äthylglykol
5,- g	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan
300,- g	Langöliges Leinölalkyd, 60 % in Testbenzin Viskosität: 190-240 cP, 50 % in Testbenzin Ölgehalt: 63 %, Phthalsäureanhydridgehalt: 23 %
	Gut verrühren

Komponente 2)

6,5 g	Toluylendiisocyanat Isomerengemisch: 65 % Toluylen-2,4-diisocyanat 35 % Toluylen-2,6-diisocyanat
20,- g	Testbenzin
26,5 g	

Die Komponente 2) wird langsam unter Rühren innerhalb von 1 Minute zu Komponente 1) gegeben. Innerhalb von 1/2 Stunde entsteht ein klares gut thixotropes Bindemittel.

Mit diesem thixotropen Material wird dann eine weiße Decklackfarbe gemäß der folgenden Rezeptur hergestellt:

200,- g	Langöliges Leinölalkyd, 60 % in Testbenzin Viskosität: 190-240 cP, 50 % in Testbenzin Ölgehalt: 63 %, Phthalsäureanhydridgehalt: 23 %
1,5 g	Calcium-Naphtenat, 4 % Ca
1,8 g	Siliconöl, 2 % in Xylol
140,- g	Titandioxid-Rutil
10,- g	Bariumsulfat, gefällt
353,3 g	
	1 x auf einer 3-Walze abreiben

0,7 g Methyläthylketoxim (Hautverhinderungsmittel)

Gut verrühren

6,- g Trockenstofflösung

140,- g Thixotropes Alkydharz gemäß der Erfindung

500,- g

=====

Die so erhaltene Lackfarbe wird anschließend mit Testbenzin auf Verstreichbarkeit eingestellt. Die erhaltene Lackfarbe ist gut thixotrop und läßt sich leicht streichen.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird eine fertige pigmenthaltige Decklackfarbe als ganzes thixotropiert. Es wird dabei folgendermaßen vorgegangen:

Komponente 1)

340,- g Langöliges Leinölalkyd, 60 % in Testbenzin
Viskosität: 190-240 cP, 50 % in Testbenzin
Ölgehalt: 63 %, Phthalsäureanhydridgehalt: 23 %

1,5 g Calcium-Naphthenat, 4 % Ca

1,8 g Siliconöl, 2 % in Xylol

140,- g Titandioxid-Rutil

10,- g Bariumsulfat, gefällt

493,3 g

=====

1 x auf einer 3-Walze abreiben

0,7 g Methyläthylketoxim (Hautverhinderungsmittel)

Gut verrühren

6,- g Trockenstofflösung

500,- g

=====

Komponente 2)

7,5 g	Äthylglykol
2,5 g	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl- methan
<u>10,- g</u>	

Komponente 1 mit Komponente 2 verrühren

Komponente 3)

3,6 g	Toluylendiisocyanat
	Isomerengemisch: 65 % Toluylen-2,4-diisocyanat 35 % Toluylen-2,6-diisocyanat
10,- g	Testbenzin
<u>13,6 g</u>	

Die Komponente 3) wird langsam unter Rühren zur Mischung von Komponente 1) und Komponente 2) gegeben. Mit Testbenzin wird nach 24 Stunden auf Verstreichbarkeit eingestellt. Nach 1/2 bis 1 Stunde entsteht eine gut thixotrope Lackfarbe, die sich gut streichen läßt.

Beispiel 5

Im folgenden werden Bindemittel bzw. Bindemittelsysteme thixotropiert, die für das Gebiet der Einbrennlacke typisch sind. Es werden dabei zunächst drei Bindemittelkomponenten (Bindemittel 1 - 3) im Sinne der Erfindung thixotropiert:

Bindemittel 1

Kurzöliges, nichttrocknendes Alkydharz, 60 % in Xylol

Ölgehalt als Triglycerid:	26 %
Phthalsäureanhydridgehalt:	ca. 49 %
spezifisches Gewicht bei 20°C:	1,19 g/cm ³
Säurezahl:	8
Viskosität, 50 % in Xylol:	300 - 400 cP

Bindemittel 2

Selbstvernetzendes, wärmehärtendes Acrylatharz, 50 % in Butanol/Xylol 1:1

Säurezahl unter 2

Auslaufzeit im DIN-Becher 6 = 40 - 60 Sekunden (DIN 53211)

Einbrenntemperatur 30 Minuten 180°C

oder 20 " 190°C

oder 10 " 200°C

Bindemittel 3

Fremdvernetzendes Acrylharz, 50 % in Butanol/Xylol 2:8

Die Bindemittel 1 und 3 werden bekanntlich in Kombination mit Melaminharzen, Harnstoffharz oder selbstvernetzenden Acrylharzen für Einbrennlacke eingesetzt.

In den Beispielen 5a - c werden diese Bindemittel mit Harnstoffaddukten thixotropiert, die durch Umsetzung von Toluylen-diisocyanat (Isomerengemisch aus ca. 65 % Toluylen-2,6-diisocyanat und 35 % Toluylen-2,4-diisocyanat) und einem Monoamin/Diamingemisch in Gegenwart des Bindemittels hergestellt werden. Einzelheiten hierzu finden sich in der folgenden Tabelle 4 (Zahlenangaben in Gewichts-Teilen).

Tabelle 4

<u>Beispiele</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>
Bindemittel 1	300,-		
Bindemittel 2		300,-	
Bindemittel 3			300,-
Komponente 1			
Butylamin 0,0137 Val	1,-	1,-	1,-
Xylylendiamin 0,05 Val	2,9	2,9	2,9
Komponente 2			
Toluylendiisocyanat 0,0644 Val	5,6	5,6	5,6
	309,5	309,5	309,5
Festkörpergehalt	51,6 %	51,6 %	51,6 %

Komponente 1 wird jeweils mit dem Bindemittel gut vermischt. Anschließend wird unter Rühren Komponente 2 zur Bindemittel-Komponente 1-Mischung langsam untergerührt. Es entstehen hierbei vorwiegend stark thixotrope bis pastöse Bindemittel. Die Thixotropie tritt kurz nach dem Verrühren auf. Die Endthixotropie wird erst nach einigen Stunden oder bis zu einem Tag erreicht. Sollen besonders vergilbungsbeständige Systeme hergestellt werden, kann sich die Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten, beispielsweise Hexamethylen-diisocyanat, in äquivalenten Mengen empfehlen. Allgemein gilt, daß aliphatische Komponenten keine oder keine wesentliche Vergilbung bedingen, cycloaliphatische Komponenten können zu leichter Vergilbung führen, während aromatische Komponenten in dieser Hinsicht am ehesten sich auswirken.

Die thixotropierten Bindemittel werden dann jeweils zu einem Weißlack aufgearbeitet. Die Bindemittel 1 und 3 werden dabei mit einem Melaminharz und Pigment nach der folgenden Grundrezeptur verarbeitet:

Grundrezeptur:

	Gew.-Teile
Bindemittel	41,-
Melaminharz, 55%ig in Butanol/Xylol	16,5
Titandioxid Rutil	30,5
Äthylglykol	12,-
	<hr/>
	100,-
	=====

Die mit den obigen thixotropen Bindemitteln hergestellten Einbrenn-Weißlacke wurden einmal über eine Einwalze abgerieben und auf Blech aufgestrichen und anschließend nach einer Abdunstzeit von 5 Minuten senkrecht stehend in einem Ofen 30 Minuten bei 150°C eingebrannt. Die erhaltenen Muster zeigten kein Abfließen und die Filme waren hochglänzend und schleierfrei. Der Farbton war nach dem Einbrennen reinweiß. Die Trockenschichtstärke betrug 0,05 - 0,08 mm (1-maliger Auftrag).

Das thixotrope Bindemittel des Beispiels 5b auf Basis eines selbstvernetzenden Acrylharzes wird mit dem gleichen, jedoch nicht thixotropierten Acrylharz im Mengenverhältnis von 1 : 1 (bezogen auf Feststoffe) vermischt. Dieses Gemisch wird mit 100 Gew.-% Titandioxid Rutil (bezogen auf Bindemittel) pigmentiert. Die dabei erhaltene Lackfarbe wurde dickschichtig auf Bleche gestrichen und stehend 30 Minuten bei 150°C eingebrannt. Die Lackfilme zeigten in einer Trockenfilmstärke von 0,05 bis 0,08 mm (einmaliger Auftrag) kein Ablaufen. Eine Vergilbung und Glanzabfall war durch den Einbrennprozeß nicht eingetreten.

Patentansprüche

1. Thixotropes Überzugsmittel, insbesondere Bindemittel bzw. Anstrichmittel auf Basis eines Gemisches üblicher bindemittel-enthaltender Systeme, gegebenenfalls in Abmischung mit flüssigen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln, und einem Harnstoffgruppen aufweisenden Thixotropierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropierungsmittel wenigstens anteilsweise ein Harnstoffaddukt ist, das durch Umsetzung von (a) Diisocyanatverbindungen mit (b) primären und/oder sekundären Polyaminen und gegebenenfalls (c) monofunktionellen Alkoholen, Oximen und/oder Aminen und/oder Alkanolaminen in Gegenwart wenigstens eines Teiles des Bindemittels unter Verwendung solcher Mengen der Diisocyanatverbindung hergestellt worden ist, daß die primären und/oder sekundären Aminogruppen die Isocyanatgruppen stöchiometrisch nicht wesentlich überwiegen.
2. Thixotropes Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropierungsmittel in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Überzugsmittel, vorliegt.
3. Thixotropes Überzugsmittel, nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin in einer Menge von 5 bis 120 Äquivalent-%, vorzugsweise von 5 bis 100 Äquivalent-%, insbesondere etwa 10 bis 70 Äquivalent-% primärer und/oder sekundärer Aminogruppen - bezogen auf Isocyanatgruppen - umgesetzt worden ist und daß bei einem Überschuß von Isocyanatgruppen gegen die Aminogruppen des Polyamins die monofunktionellen Komponenten bzw. Alkanolamine wenigstens in einer den noch freien Isocyanatgruppen äquivalenten Menge eingesetzt worden sind.

4. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polyamine mit zwei reaktionsfähigen Aminogruppen, insbesondere diprimäre Amine, gegebenenfalls in Abmischung mit höchstens etwa der gleichen Menge von Polyaminen mit mehr als zwei reaktiven Aminogruppen, mit den vorzugsweise im Überschuß vorliegenden Diisocyanatverbindungen umgesetzt worden sind.
5. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung monofunktioneller Amine und/oder von Alkanolaminen im Überzugsmittel kein wesentlicher Anteil freier Aminogruppen vorliegt, während die Alkohole und/oder Oxime im Überschuß vorliegen können.
6. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein Bindemittelgehalt nicht weniger als etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% oder mehr - bezogen auf das thixotropierte Material - beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln, insbesondere Bindemitteln bzw. Anstrichmitteln, nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flüssiges Bindemittel bzw. eine Bindemittel enthaltende flüssige Abmischung mit dem Polyamin und gegebenenfalls den monofunktionellen Komponenten bzw. dem Alkanolamin innig vermischt und dann mit dem Diisocyanat umsetzt.
8. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man auch das Diisocyanat zunächst mit einem Anteil des flüssigen Bindemittels bzw. Bindemittel enthaltenden Gemisches homogen verrührt und dann mit dem Bindemittel-Polyamingemisch und gegebenenfalls den monofunktionellen Komponenten umsetzt.

9. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln nach Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Überschuß von Isocyanatgruppen über reaktive Aminogruppen des Polyamins, vorzugsweise 0,3 bis 0,7 Aminogruppen auf 1 Isocyanatgruppe arbeitet und dabei die Polyamine und Bindemittel enthaltende Mischung in das Gemisch aus Diisocyanat und Bindemittel - zweckmäßig unmittelbar im Anschluß an das Vermischen von Bindemittel und Diisocyanat - einrührt.
10. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 100°C, vorzugsweise bis etwa 80°C, durchgeführt wird.
11. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln nach Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nur schwach auf die Thixotropierung ansprechende Bindemittel mit beschränkten Mengen stark thixotropierbarer verträglicher Bindemittel abmischt.
12. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln nach Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man nur einen Teil des endgültigen Anstrichmittelsystems und gegebenenfalls auch nur einen Teil des Bindemittels thixotropiert und das dabei gebildete Gel dann mit allen weiteren Komponenten abmischt.

ORIGINAL INSPECTED

409824/1012

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.